

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-183227

(43)Date of publication of application : 03.07.2003

(51)Int.Cl.

C07C 69/96
G03F 7/004
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2002-284316

(71)Applicant : OSAKA INDUSTRIAL PROMOTION
ORGANIZATION

(22)Date of filing : 27.09.2002

(72)Inventor : SHIROTA YASUHIKO
KAGEYAMA HIROSHI
KADOTA TOSHIKI

(30)Priority

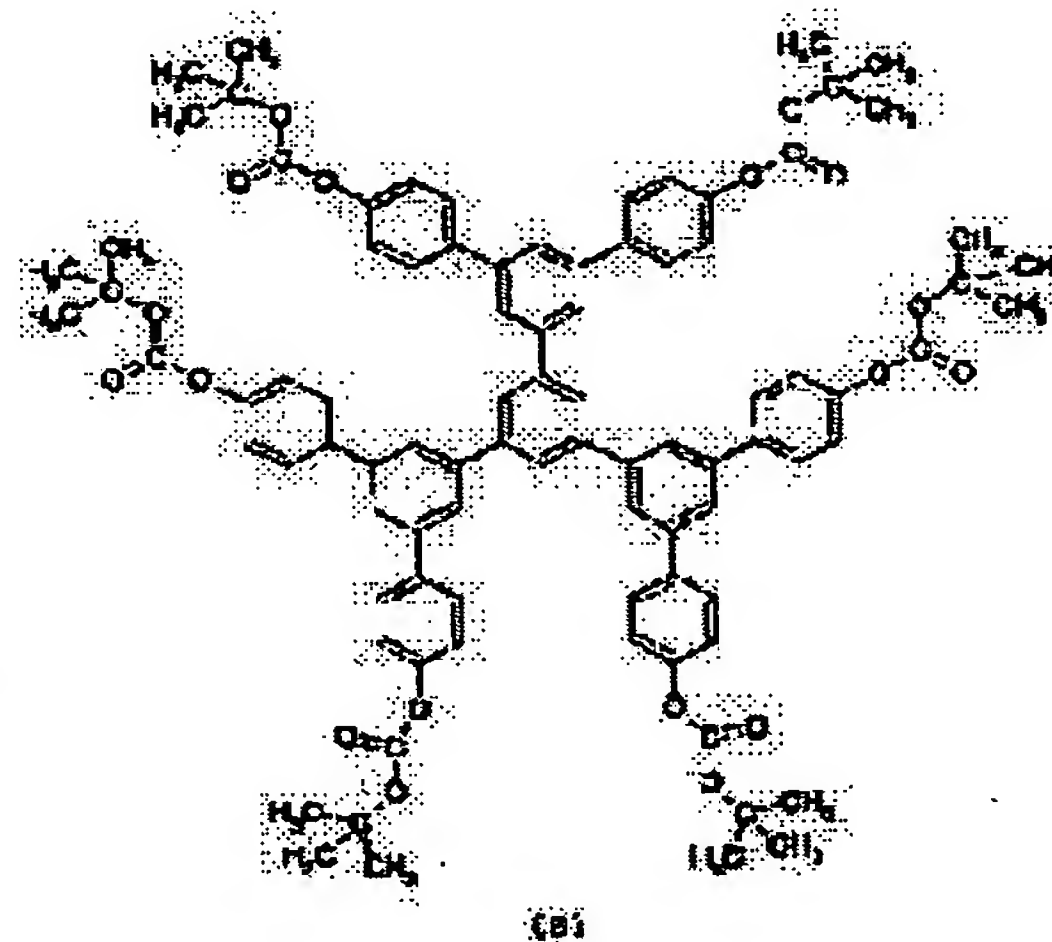
Priority number : 2001306279 Priority date : 02.10.2001 Priority country : JP

(54) NEW ORGANIC COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new organic compound capable of being used as a resist material capable of producing a pattern having a high sensitivity and high resolution.

SOLUTION: This organic compound e.g. expressed by the following formula (1) has a functional group releasable by an acid. The organic compound has an extremely small molecular size as compared with a polymeric compound (from several hundreds to several thousands), and can form the pattern having the high sensitivity and high resolution by utilizing a chemical amplification. By dissolving the organic compound and an acid-forming agent in a solvent and applying the obtained solution on a silicone substrate, etc., the resist material with an amorphous thin film is formed, and can be made as a resist substrate. By irradiating light, an electron beam or radiation to the resist substrate to draw an image and developing by using an alkaline developing agent, the pattern having the high sensitivity and high resolution can be formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-183227

(P 2 0 0 3 - 1 8 3 2 2 7 A)

(43) 公開日 平成15年7月3日 (2003. 7. 3)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C07C 69/96		C07C 69/96	Z 2H025
G03F 7/004	501	G03F 7/004	501 4H006
7/039	601	7/039	601
H01L 21/027		H01L 21/30	502 R

審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全15頁)

(21) 出願番号 特願2002-284316 (P 2002-284316)

(22) 出願日 平成14年9月27日 (2002. 9. 27)

(31) 優先権主張番号 特願2001-306279 (P 2001-306279)

(32) 優先日 平成13年10月2日 (2001. 10. 2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年8月28日
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 50巻12号」に発表

(71) 出願人 801000061

財団法人大阪産業振興機構

大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイ
ドームおおさか内

(72) 発明者 城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3-5-7

(72) 発明者 景山 弘

大阪府豊中市曾根東町6-5-8-202

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

最終頁に続く

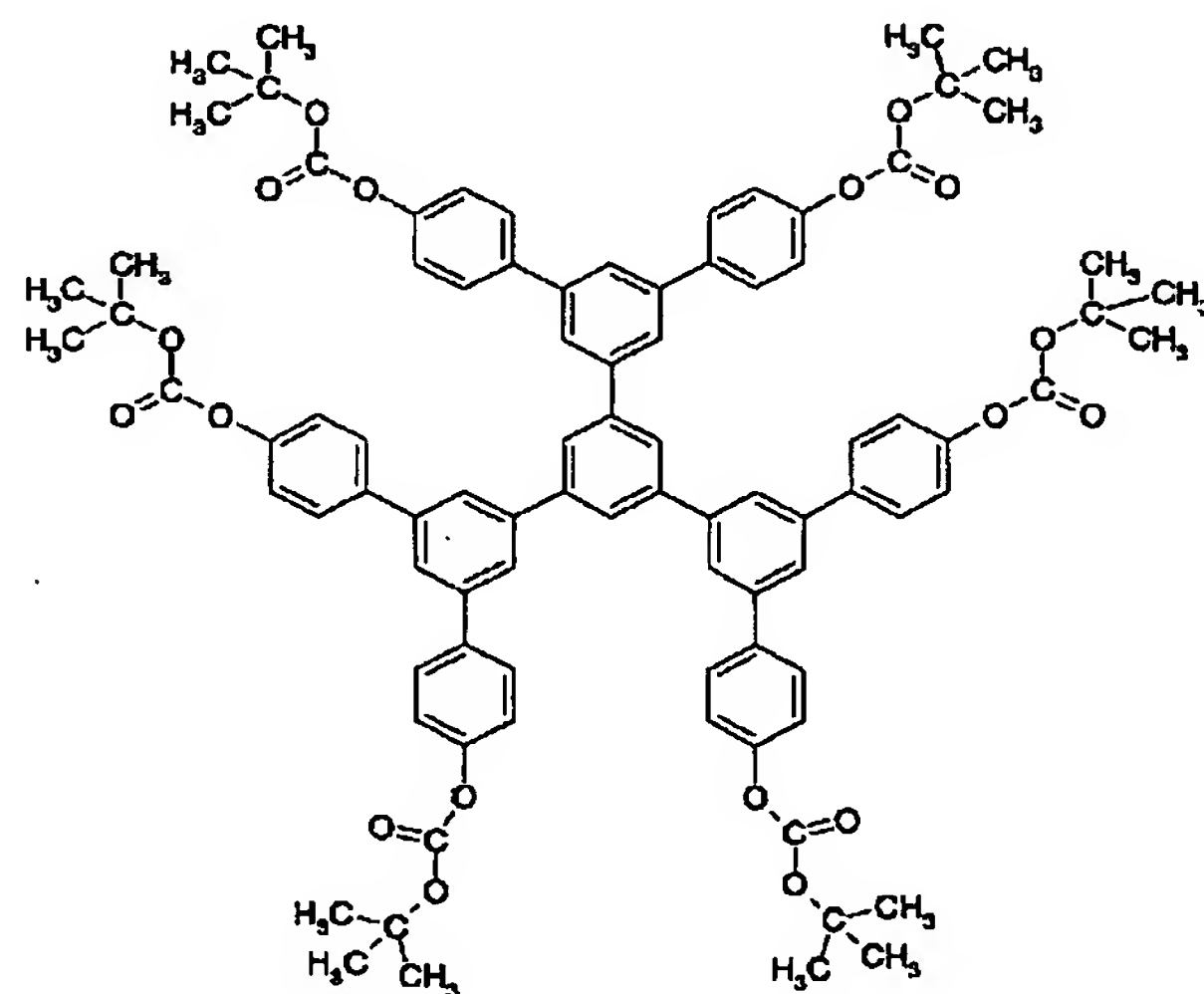
(54) 【発明の名称】 新規有機化合物

(57) 【要約】

【課題】 高感度・高解像度パターンを作製可能なレジスト材料に使用できる新規有機化合物を提供する。

【解決手段】 本発明の化合物は、例えば下記式で表されるように、酸解離性官能基を有する有機化合物である。本発明の有機化合物は、高分子化合物に比べて分子サイズが極めて小さく(数百から数千程度)、さらに化学増幅を利用することにより、高感度・高解像度のパターン形成が可能である。本発明の有機化合物および酸発生剤を溶媒に溶かし、シリコン基板等の上に塗布することにより、アモルファス薄膜によるレジスト材料を形成し、レジスト基板とすることができる。このレジスト基板に光、電子線または放射線を照射して描画し、アルカリ現像液を用いて現像することにより、高感度・高解像度のパターンを形成することができる。

【化4】

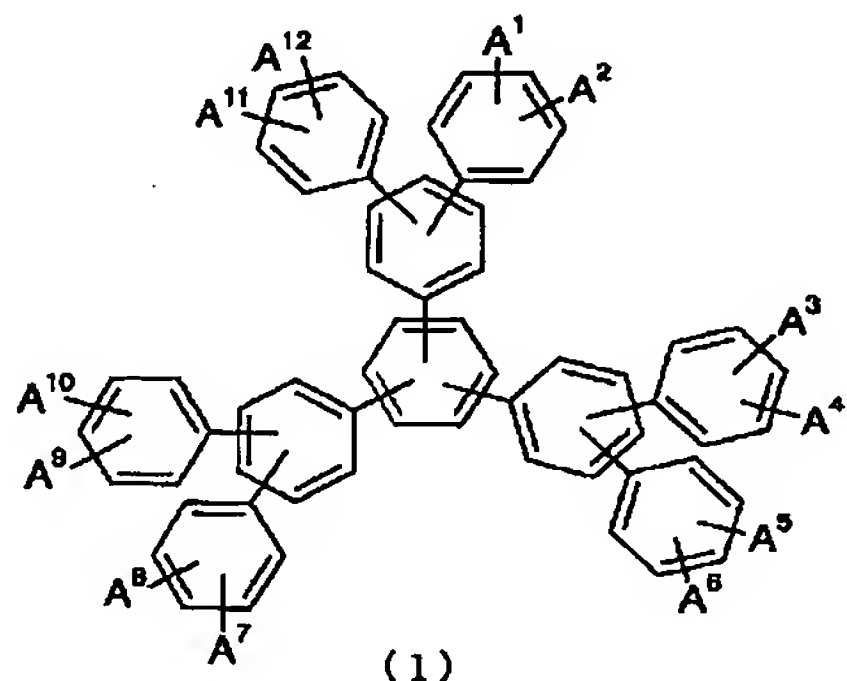


(6)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される有機化合物。

【化1】



ただし、式中、 $A^1 \sim A^{12}$ は任意の置換基であるが、それらの中で少なくとも一つは存在し、そして、 $A^1 \sim A^{12}$ のうち少なくとも一つは酸解離性官能基である。

【請求項2】 前記式(1)中、 $A^1 \sim A^{12}$ が、水素および下記一般式(2)～(4)で表される置換基からなる群から選択される少なくとも一種類である請求項1に記載の有機化合物。

【化2】



(2)

(3)

(4)

ただし、前記式(2)～(4)中、 Y は1から12までの整数であり、 R^Y 、 R_A^Y および R_B^Y は、 Y が同一である A^Y に対応し、ここで、 A^Y は、前記 $A^1 \sim A^{12}$ のいずれかであり、

$R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ水素、無置換もしくは置換メチル基、無置換もしくは1-置換エチル基、無置換もしくは1-置換-n-プロピル基、1-分枝アルキル基、シリル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、無置換もしくは1-置換アルコキシメチル基、または環状置換基であり、同一でも異なっても良く、

$R_A^1 \sim R_A^{12}$ はそれぞれ無置換または置換ジメチレン基であり、同一でも異なっても良く、

$R_B^1 \sim R_B^{12}$ はそれぞれ電子吸引基であり、同一でも異なっても良く、

そして、 $A^1 \sim A^{12}$ のうち少なくとも一つは水素以外の前記原子団であり、および、 $R^1 \sim R^{12}$ のうち少なくとも一つは水素以外の前記原子団である。

【請求項3】 前記式(2)～(4)中、

$R^1 \sim R^{12}$ において、

置換メチル基が、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-プロモフェナシル

基、4-メトキシフェナシル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基およびt-ブトキシカルボニルメチル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、

1-置換エチル基が、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-シクロペンチルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェニルエチル基および1, 1-ジフェニルエチル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、

1-置換-n-プロピル基が、1-メトキシ-n-プロピル基および1-エトキシ-n-プロピル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、

1-分枝アルキル基が、i-プロピル基、Sec-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基および1, 1-ジメチルブチル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、

シリル基が、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジエチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基およびトリフェニルシリル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、

アシル基が、アセチル基、フェノキシアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、パレリル基、ピバロイル基、イソパレリル基、ラウリロイル基、ベンゾイル基およびナフトイル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、

アルコキシカルボニル基が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基およびt-ブトキシカルボニル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、

1-置換アルコキシメチル基が、1-シクロペンチルメトキシメチル、1-シクロペンチルエトキシメチル、1-シクロヘキシルメトキシメチル、1-シクロヘキシルエトキシエチル、1-シクロオクチルメトキシメチルおよび1-アダマンチルメトキシメチル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、

環状置換基が、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、アダマンチル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基および4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基か

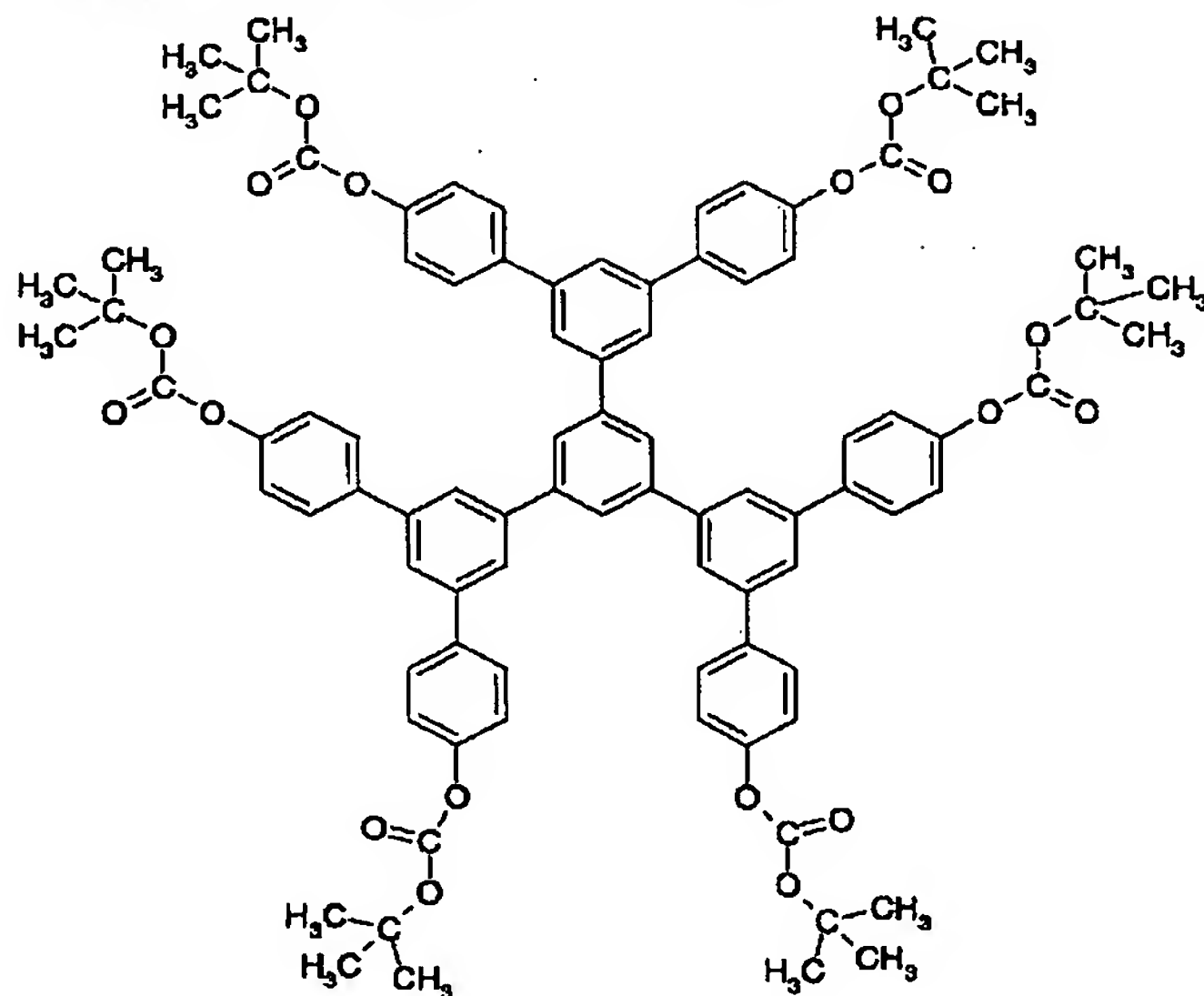
らなる群から選択される少なくとも一種類であり、
そして、

$R_A^{1\sim 12}$ が、ジメチレン基、メトキシジメチレン基、メチルチオジメチレン基、ジメトキシジメチレン基、エトキシジメチレン基、エチルチオジメチレン基、ジエトキシジメチレン基、フェノキシジメチレン基、フェニルチオジメチレン基、ジフェノキシジメチレン基、シクロペンチルオキシジメチレン基、シクロヘキシルオキシジメチレン基、フェニルジメチレン基およびジフェニルジメチレン基からなる群から選択される少なくとも 10 一種類である、請求項 2 に記載の有機化合物。

【請求項 4】 前記式 (4) 中、 $R_B^{1\sim 12}$ が、それぞれシアノ基、アルコキシスルホニル基、アシル基、またはアルコキシカルボニル基であり、同一であるかまたは異なる請求項 2 または 3 に記載の有機化合物。

【請求項 5】 $R_B^{1\sim 12}$ において、
アルコキシスルホニル基が、メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、*n*-プロポキシスルホニル基、*i*-プロポキシスルホニル基、*n*-ブトキシスルホニル基および *t*-ブトキシスルホニル基からなる群から選択される 20 少なくとも一種類であり、
アシル基が、アセチル基、フェノキシアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ベンゾイル基およびナフトイル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、
アルコキシカルボニル基が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基および *t*-ブトキシカルボニル基からなる群から選択される 30 少なくとも一種類である、請求項 4 に記載の有機化合物。

【請求項 6】 $A^1 \sim A^{12}$ が、水素および前記一般式



(6)

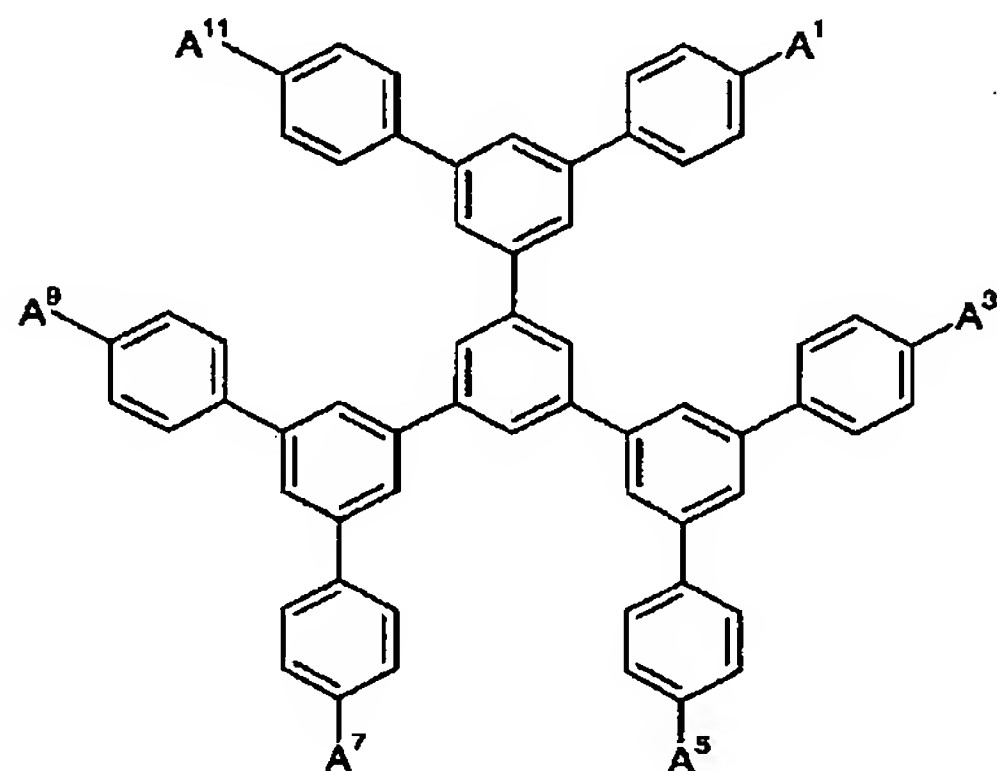
(2) で表される置換基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、

$R^1 \sim R^{12}$ が、水素、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、*t*-ブチル基、トリメチルシリル基、テトラヒドロピラニル基および1-シクロヘキシルメトキシメチル基からなる群から選択される少なくとも一種類である、請求項 2 に記載の有機化合物。

【請求項 7】 $A^1 \sim A^{12}$ が、水素および前記一般式 (4) で表される置換基からなる群から選択される少なくとも一種類である、請求項 2 から 5 のいずれかに記載の有機化合物。

【請求項 8】 下記一般式 (5) で表される請求項 1 から 7 のいずれかに記載の有機化合物。

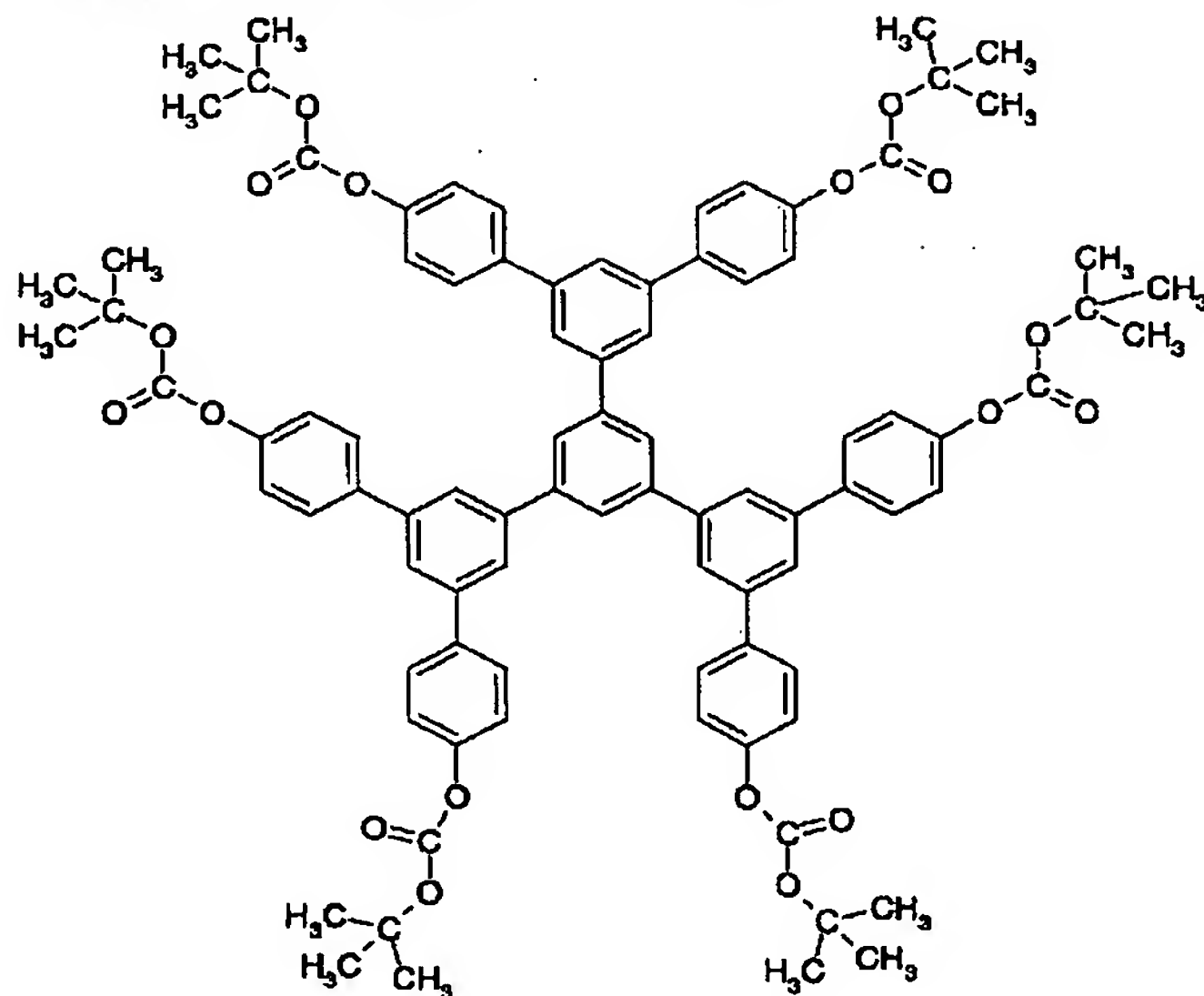
【化 3】



(5)

【請求項 9】 下記式 (6) で表される請求項 8 に記載の有機化合物。

【化 4】



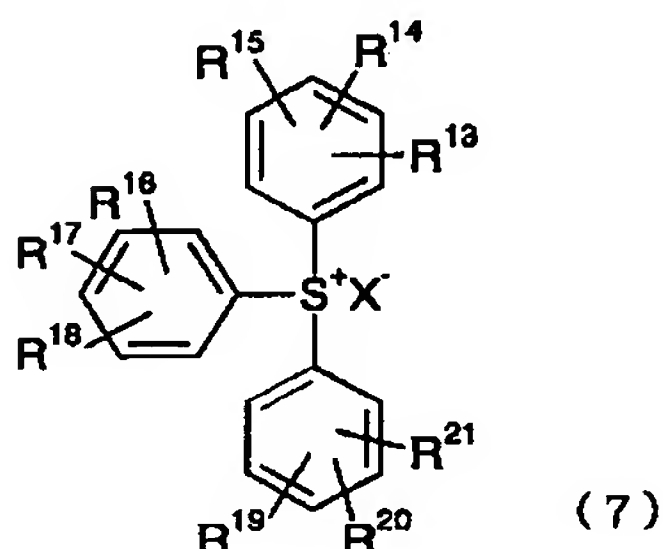
(6)

【請求項10】 請求項1から9のいずれかに記載の化合物のうち少なくとも一種類と、酸発生剤とを含む組成物。

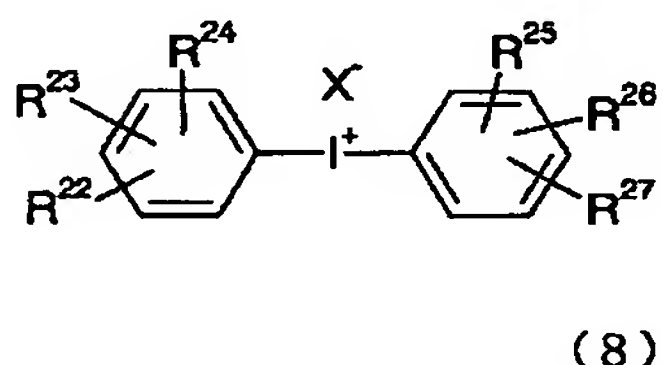
【請求項11】 前記酸発生剤が、光、電子線または放射線により直接的または間接的に酸を発生する化合物である請求項10に記載の組成物。

【請求項12】 前記酸発生剤が、下記一般式(7)～(11)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種類である請求項10または11に記載の組成物。

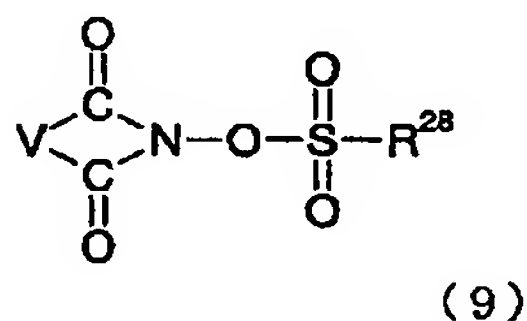
【化5】



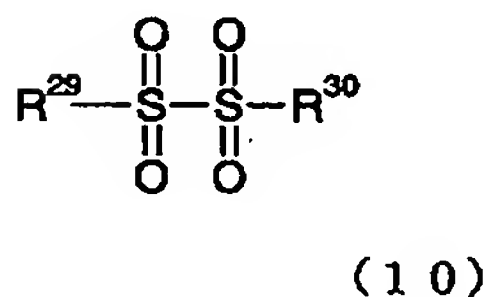
【化6】



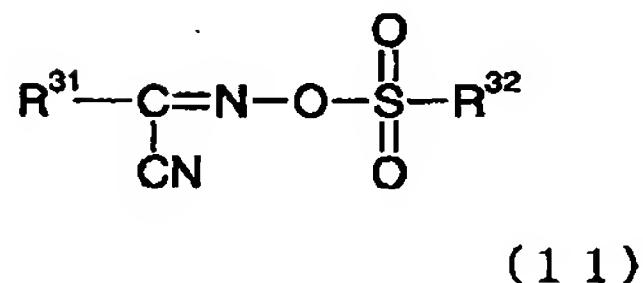
【化7】



【化8】



【化9】



ただし、式中、

$R^{13} \sim R^{21}$ は、それぞれ水素原子、直鎖状、分枝状もしくは環状アルキル基、直鎖状、分枝状もしくは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子であり、同一でも異なっても良く、

X は、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基もしくはハロゲン置換アリール基を有するスルホン酸イオン、またはハロゲン化物イオンであり、

$R^{22} \sim R^{27}$ は、それぞれ水素原子、直鎖状、分枝状もし

くは環状アルキル基、直鎖状、分枝状もしくは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子であり、同一でも異なっても良く、

Vはアルキレン基、アリーレン基またはアルコキシレン基であり、

R^{28} はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基またはハロゲン置換アリール基であり、

R^{29} および R^{30} は、それぞれ、任意に置換された直鎖、分枝もしくは環状アルキル基、任意に置換されたアリール基、任意に置換されたヘテロアリール基または任意に置換されたアラルキル基であり、同一でも異なっても良く、

R^{31} および R^{32} は、それぞれ、任意に置換された直鎖、分枝もしくは環状アルキル基、任意に置換されたアリール基、任意に置換されたヘテロアリール基または任意に置換されたアラルキル基であり、同一でも異なっても良い。

【請求項13】 前記式(7)で表される化合物が、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、

トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

ジ-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

ジフェニル-4-t-ブトキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

ジフェニル-4-t-ブトキシフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、

ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

ビス(4-フルオロフェニル)-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

トリ(4-フルオロフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、

トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、

ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニル-p-トルエンスルホネート、

ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニル-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、

ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニル-4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、

ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニル-2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、

ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニル-2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネート、

ジフェニルナフチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

ジ

フェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム-p-
トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-
カンファースルホネートおよびジフェニル-4-ヒド
ロキシフェニルスルホニウム10-カンファースルホネ
ートからなる群から選択される少なくとも一種類であ
り、前記式(8)で表される化合物が、ビス(4-*t*-
ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスル
ホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウ
ムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(4-*t*-
ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オ
クタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)
ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-*t*-
ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、
ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム-2-トリ
フルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-
ブチルフェニル)ヨードニウム-4-トリフルオロメ
チルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェ
ニル)ヨードニウム-2, 4-ジフルオロベンゼンスル
ホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウ
ムヘキサフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-
ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースル
ホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタン
スルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-
n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパー
フルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ジフェニルヨード
ニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨード
ニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム
10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウ
ム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ
フェニルヨードニウム-4-トリフルオロメチルベンゼ
ンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-2, 4-ジ
フルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウ
ムヘキサフルオロベンゼンスルホネート、ジ(4-トリ
フルオロメチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメ
タンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニ
ル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネ
ート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウ
ムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ジ(4-
トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムp-トルエ
ンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニ
ル)ヨードニウムベンゼンスルホネートおよびジ(4-
トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム10-カン
ファースルホネートからなる群から選択される少なく
とも一種類であり、前記式(9)で表される化合物が、N-
(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイ
ミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フ
タルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキ
シ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチル
スルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エ
ン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフル

オロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-
(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミ
ド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタル
イミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジ
フェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニ
ルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エ
ン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファ
ースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(*n*-オク
タンスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-
5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(*n*-オ
クタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(p-
トルエンスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘ
プト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-
(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-
(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキ
シ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-
ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチル
ベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-
トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビス
クロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカル
ボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼ
ンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(パーフル
オロベンゼンスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]
ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-
(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ナフチル
イミド、N-(1-ナフタレンスルホニルオキシ)ビスグ
ロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボ
キシイミド、N-(1-ナフタレンスルホニルオキシ)
ナフチルイミド、N-(ノナフルオロ-*n*-ブタンスル
ホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エ
ン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-
n-ブタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-
(パーフルオロ-*n*-オクタンスルホニルオキシ)ビス
クロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカル
ボキシイミドおよびN-(パーフルオロ-*n*-オクタン
スルホニルオキシ)ナフチルイミドからなる群から選
択される少なくとも一種類であり、前記式(10)で表
される化合物が、ジフェニルジスルフォン、ジ(4-メ
チルフェニル)ジスルフォン、ジナフチルジスル
フォン、ジ(4-*t*-ブチルフェニル)ジスルフォン、
ジ(4-ヒドロキシフェニル)ジスルフォン、ジ(3-ヒ
ドロキシナフチル)ジスルフォン、ジ(4-フルオロ
フェニル)ジスルフォン、ジ(2-フルオロフェニル)
ジスルフォンおよびジ(4-トリフルオロメチルフェ
ニル)ジスルフォンからなる群から選択される少な
くとも一種類であり、前記式(11)で表される化合
物が、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-
フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニル
オキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリ
ル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイ
ミノ)-*p*-フェニルアセトニトリル

ル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-4-メチルフェニルアセトニトリルおよび α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-プロモフェニルアセトニトリルからなる群から選択される少なくとも一種類である、請求項12に記載の組成物。

【請求項14】 請求項9に記載の化合物と、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートとを含む組成物。 10

【請求項15】 請求項7に記載の化合物のうち少なくとも一種類と、塩基発生剤とを含む組成物。

【請求項16】 前記塩基発生剤が、光、電子線または放射線により直接的または間接的に塩基を発生する化合物である請求項15に記載の組成物。

【請求項17】 基板上に、請求項10から16のいずれかに記載の組成物からなるレジスト材料が形成されているレジスト基板。

【請求項18】 請求項17に記載のレジスト基板に対しパターン形成したパターン形成基板。 20

【請求項19】 下記(a)～(c)の工程を含むパターン形成基板の製造方法。

(a) まず、基板を準備し、次に、請求項1から9のいずれかに記載の化合物のうち少なくとも一種類と、請求項10から14のいずれかに記載の酸発生剤のうち少なくとも一種類と、それらを溶解させる溶媒とを混合させ、その混合物を前記基板上に塗布することを含むレジスト材料形成工程。

(b) 前記レジスト材料に光、電子線または放射線を照射して描画する工程。 30

(c) 前記描画の後、前記レジスト材料をアルカリ現像液を用いて現像してパターンを形成する工程。

【請求項20】 描画後、現像前に加熱処理を行う請求項19に記載のパターン形成基板の製造方法。

【請求項21】 請求項1から9のいずれかに記載の化合物のうち少なくとも一種類に代えて請求項7に記載の化合物のうち少なくとも一種類を用い、請求項10から14のいずれかに記載の酸発生剤のうち少なくとも一種類に代えて請求項15または16に記載の塩基発生剤のうち少なくとも一種類を用いる、請求項19または20に記載のパターン形成基板の製造方法。 40

【請求項22】 前記化合物および前記酸発生剤を溶解させる溶媒が、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、乳酸エステル類、脂肪族カルボン酸エステル類、およびその他のエステル類、芳香族炭化水素類、ケトン類、ならびに環状エーテル類からなる群から選択される 50

少なくとも一種類である請求項19または20に記載のパターン形成基板の製造方法。

【請求項23】 エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類が、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートからなる群から選択される少なくとも一種類であり、

エチレングリコールモノアルキルエーテル類が、エチレングリコールモノメチルエーテルおよびエチレングリコールモノエチルエーテルからなる群から選択される少なくとも一種類であり、

プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートからなる群から選択される少なくとも一種類であり、

プロピレングリコールモノアルキルエーテル類が、プロピレングリコールモノメチルエーテルおよびプロピレングリコールモノエチルエーテルからなる群から選択される少なくとも一種類であり、

乳酸エステル類が、乳酸メチルおよび乳酸エチルのうち少なくとも一方であり、

脂肪族カルボン酸エステル類が、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルおよび酢酸ブチルからなる群から選択される少なくとも一種類であり、

その他のエステル類が、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチルおよび3-エトキシプロピオン酸エチルからなる群から選択される少なくとも一種類であり、

芳香族炭化水素類が、トルエンおよびキシレンのうち少なくとも一方であり、

ケトン類が、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノンおよびシクロヘキサノンからなる群から選択される少なくとも一種類であり、

環状エーテル類が、テトラヒドロフランおよびジオキサンのうち少なくとも一方である、請求項22に記載のパターン形成基板の製造方法。

【請求項24】 前記アルカリ現像液が、アルカリ性化合物の水溶液、または、前記水溶液にアルコール類および界面活性剤のうち少なくとも一種類を添加した水溶液である請求項19、20、22および23のいずれかに記載のパターン形成基板の製造方法。

【請求項25】 前記アルカリ性化合物が、モノー、ジーまたはトリーアルキルアミン類、モノー、ジーまたはトリーアルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよびコリンからなる化合物群から選択される少なくとも一種類である請求項24に記載のパターン形成基板の製造方法。

【請求項26】 前記アルコール類が、メタノール、エタノールおよびイソプロピルアルコールからなる群から

選択される少なくとも一種類である請求項24または25に記載のパターン形成基板の製造方法。

【請求項27】 前記アルカリ性化合物水溶液の濃度が1～10重量%である請求項24から26のいずれかに記載のパターン形成基板の製造方法。

【請求項28】 前記アルカリ性化合物水溶液の濃度が1～5重量%である請求項24から26のいずれかに記載のパターン形成基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば、半導体製造工程における微細パターン形成のために用いるレジスト材料（パターン形成材料）に使用可能な新規有機化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のレジスト材料（パターン形成材料）には、一般に、アモルファス薄膜を形成可能な高分子系材料が使用されている。例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA）を溶媒に溶解させ基板上に塗布して作製したパターン形成材料に、放射線を照射し、照射部を現像液で溶解させることにより、0.1 μm程度のラインパターンが作製されている。

【0003】 しかし、高分子は、分子量が大きく（1万から10万程度）、分子量分布があるため、従来の高分子系レジスト材料を用いるリソグラフィでは微細化に限界がある。すなわち、高分子系レジスト材料を用いるリソグラフィでは、微細化が進むと、パターン表面にラフネスが生じ、パターン寸法を制御することが困難となり、歩留まりが低下する。より微細なパターンを作製するためには、レジスト材料用化合物の分子サイズを小さくすることが一つの方法論であり、その極限が低分子系レジストである。しかし、低分子系有機化合物は、一般に結晶性が高く、アモルファス薄膜を形成することが困難であるため、レジスト材料に応用することが難しい。また、低分子系レジスト材料の例は皆無ではないが、それらの感度は低く、実用化は難しい。

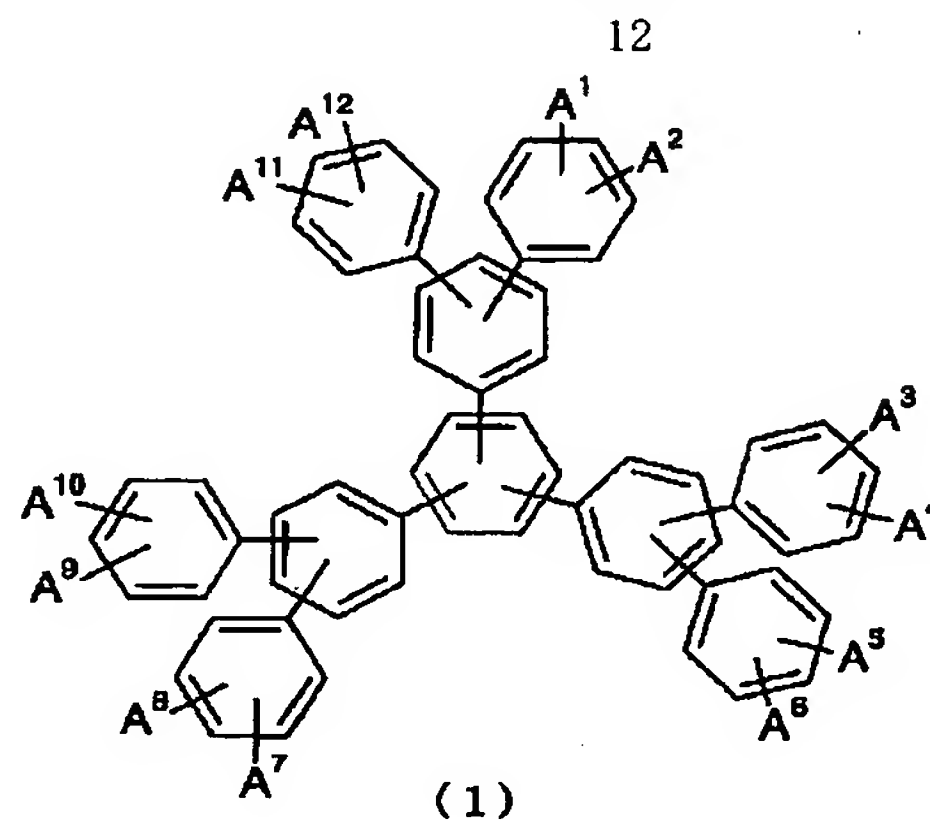
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明は、例えば、高感度・高解像度パターンを作製可能なレジスト材料に使用できる新規有機化合物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するために、本発明の有機化合物は、下記一般式（1）で表される有機化合物である。

【化10】



ただし、式中、 $A^1 \sim A^{12}$ は任意の置換基であるが、それらの中で少なくとも一つは存在し、そして、 $A^1 \sim A^{12}$ のうち少なくとも一つは酸解離性官能基である。

【0006】

【発明の実施の形態】 次に、本発明の実施形態について説明する。

【0007】 （化合物） まず、本発明の有機化合物について説明する。

【0008】 本発明において、前記「酸解離性官能基」とは、酸の存在下で開裂して、フェノール性水酸基、カルボキシ基等の酸性基を生じる置換基をいい、例えば、アルコキシ基、アルキルスルファニル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基等がある。前記酸解離性官能基は、さらに高感度・高解像度なパターン形成を可能にするために、酸の存在下で連鎖的に開裂反応を起こす（以下、これを「化学増幅」と呼ぶことがある）性質を有することが好ましい。

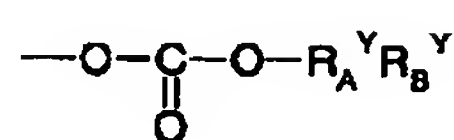
【0009】 本発明の有機化合物は、ガラス状態が長期間にわたって結晶化することなく極めて安定であるという性質を有することにより、例えばレジスト材料への使用に適する。そして、例えば溶液からの塗布法、好ましくは回転塗布法により、均一・透明で室温以上で安定なアモルファスガラスを容易に形成することが可能である。本発明の有機化合物により形成されたアモルファス薄膜は、レジスト材料（パターン形成材料）として十分に機能し得る。

【0010】 また、本発明の有機化合物は、高いガラス転移温度を有しており、耐熱性に優れるという性質を有することにより、パターン形成工程において熱処理が可能である。

【0011】 本発明の有機化合物は、高分子化合物に比べて分子サイズが極めて小さく（数百から数千程度）、さらに化学増幅を利用することにより、高感度・高解像度のパターン形成が可能である。

【0012】 本発明の有機化合物において、前記式（1）中、 $A^1 \sim A^{12}$ が、水素および下記一般式（2）～（4）で表される置換基からなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。

【化 11】



(2)

(3)

ただし、前記式 (2) ~ (4) 中、Y は 1 から 12 までの整数であり、 R^Y 、 R_A^Y および R_B^Y は、Y が同一である A^Y に対応し、ここで、 A^Y は、前記 $A^1 \sim A^{12}$ のいずれかであり、 $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ水素、無置換もしくは置換メチル基、無置換もしくは 1-置換エチル基、無置換もしくは 1-置換-n-プロピル基、1-分枝アルキル基、シリル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、無置換もしくは 1-置換アルコキシメチル基、または環状置換基であり、同一でも異なっても良く、 $R_A^1 \sim R_A^{12}$ はそれぞれ無置換または置換ジメチレン基であり、同一でも異なっても良く、 $R_B^1 \sim R_B^{12}$ はそれぞれ電子吸引基であり、同一でも異なっても良く、そして、 $A^1 \sim A^{12}$ のうち少なくとも一つは水素以外の前記原子団であり、および、 $R^1 \sim R^{12}$ のうち少なくとも一つは水素以外の前記原子団である。

【0013】前記式 (2) ~ (4) 中、 $R^1 \sim R^{12}$ において、置換メチル基が、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-ブロモフェナシル基、4-メトキシフェナシル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基およびt-ブトキシカルボニルメチル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、1-置換エチル基が、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-シクロペンチルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェニルエチル基および1, 1-ジフェニルエチル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、1-置換-n-プロピル基が、1-メトキシ-n-プロピル基および1-エトキシ-n-プロピル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、1-分枝アルキル基が、i-プロピル基、Sec-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基および1, 1-ジメチルブチル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、シリル基が、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジエチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、トリ

(4)

t-ブチルシリル基およびトリフェニルシリル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、アシル基が、アセチル基、フェノキシアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ベンゾイル基およびナフトイル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、アルコキシカルボニル基が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基およびt-ブトキシカルボニル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、1-置換アルコキシメチル基が、1-シクロペンチルメトキシメチル、1-シクロペンチルエトキシメチル、1-シクロヘキシルメトキシメチル、1-シクロヘキシルエトキシエチル、1-シクロオクチルメトキシメチルおよび1-アダマンチルメトキシメチル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、環状置換基が、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、アダマンチル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基および4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、そして、 $R_A^1 \sim R_A^{12}$ が、ジメチレン基、メトキシジメチレン基、メチルチオジメチレン基、ジメトキシジメチレン基、エトキシジメチレン基、エチルチオジメチレン基、ジエトキシジメチレン基、フェノキシジメチレン基、フェニルチオジメチレン基、ジフェノキシジメチレン基、シクロペンチルオキシジメチレン基、シクロヘキシルオキシジメチレン基、フェニルジメチレン基およびジフェニルジメチレン基からなる群から選択される少なくとも一種類であることがより好ましい。

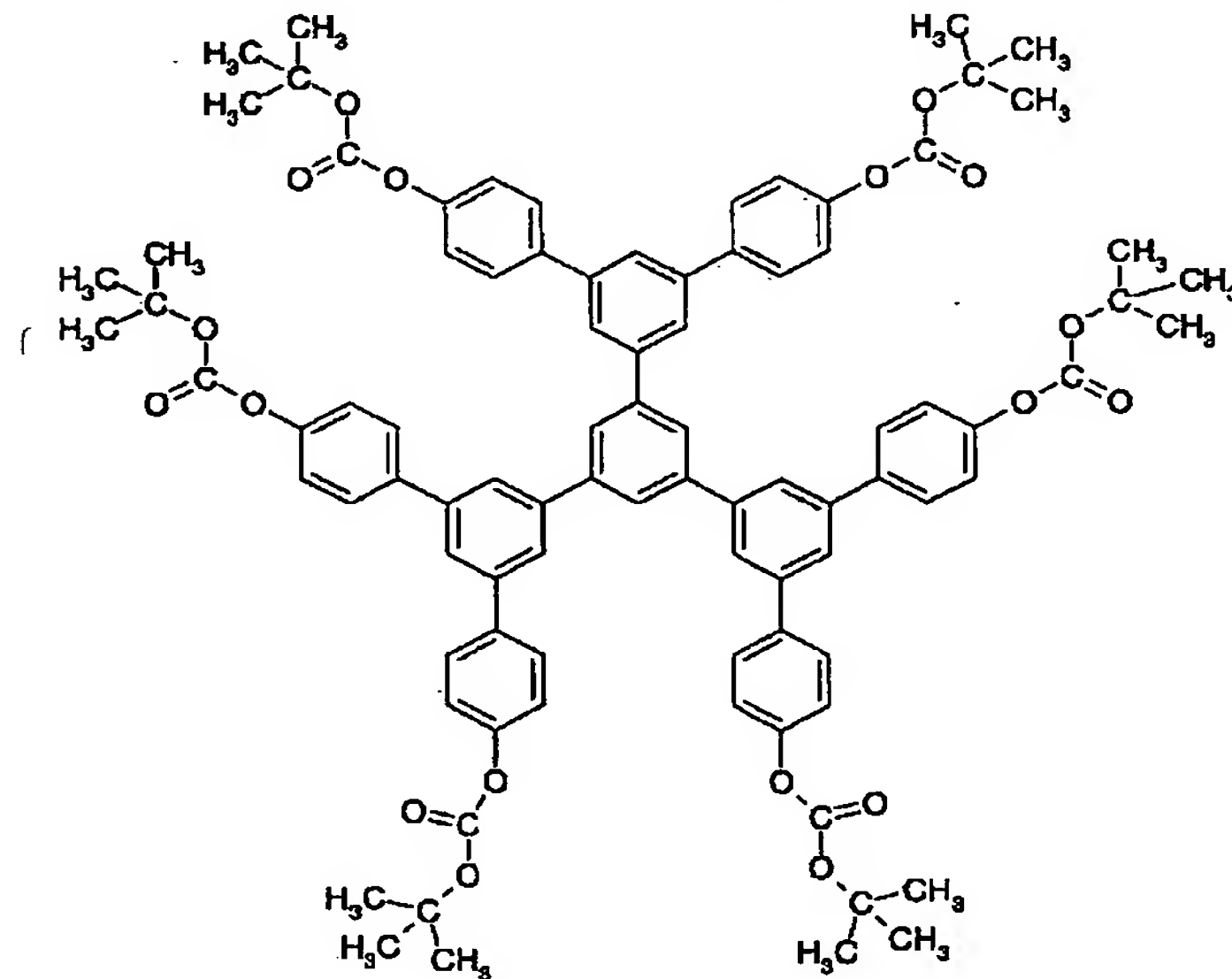
【0014】また、前記式 (4) 中、 $R_B^1 \sim R_B^{12}$ が、それぞれシアノ基、アルコキシスルホニル基、アシル基、またはアルコキシカルボニル基であり、同一であるかまたは異なることがより好ましく、 $R_B^1 \sim R_B^{12}$ において、アルコキシスルホニル基が、メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、n-プロポキシスルホニル基、i-プロポキシスルホニル基、n-ブトキシスルホニル基およびt-ブトキシスルホニル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、アシル基が、アセチル基、フェノキシアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、

ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ベンゾイル基およびナフトイル基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、アルコキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基および*t*-ブトキシカルボニル基からなる群から選択される少なくとも一種類であることがさらに好ましい。

【0015】本発明の有機化合物として特に好ましいのは、例えば、 $A^1 \sim A^{12}$ が、水素および前記一般式

(2) で表される置換基からなる群から選択される少なくとも一種類であり、 $R^1 \sim R^{12}$ が、水素、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、*t*-ブチル基、トリメチルシリル基、テトラヒドロピラニル基および1-シクロヘキシルメトキシメチル基からなる群から選択される少なくとも一種類である有機化合物である。

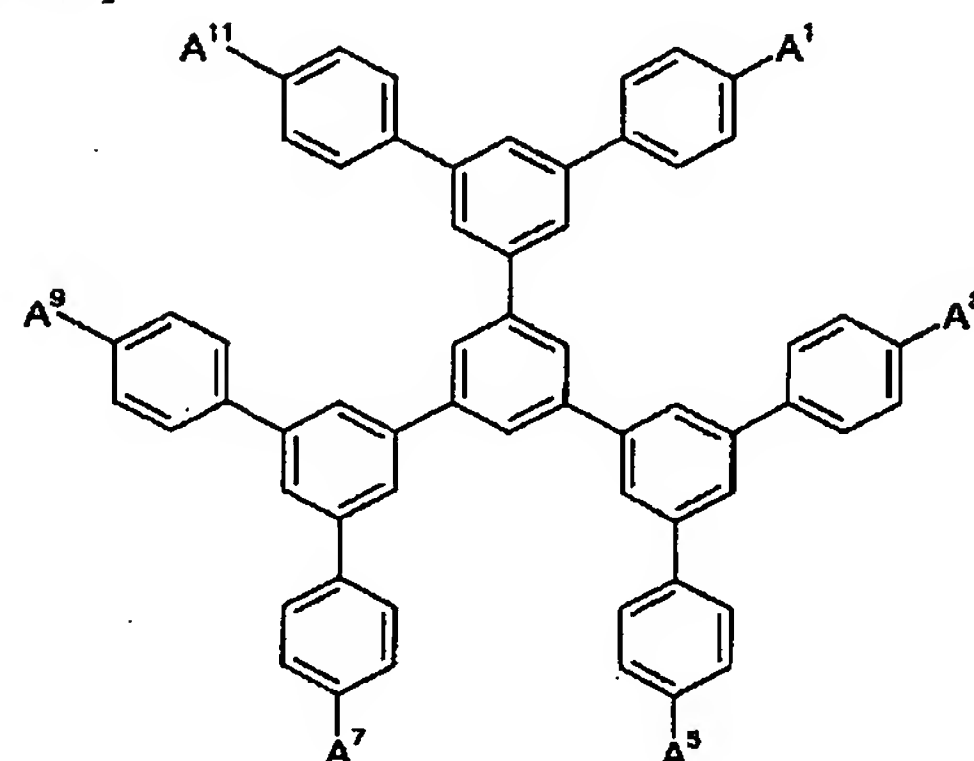
【0016】上記本発明の有機化合物は、例えば、下記一般式(5)で表されることが好ましい。



(6)

【0018】本発明の有機化合物の合成方法は特に限定されず、公知の反応を適宜組み合わせて合成することができるが、BCOPhTPBの場合は、例えば以下のようにして得ることができる。すなわち、まず、1, 3, 5-トリス[3, 5-ジ(4-ヒドロキシフェニル)フェニル]ベンゼンを合成する。次に、1, 3, 5-トリス[3, 5-ジ(4-ヒドロキシフェニル)フェニル]ベンゼン50g、ピロカルボン酸ジターシャリーブチルエステル110g、炭酸カリウム80g、および100gの18-クラウン-6をテトラヒドロフランを溶媒として混合

【化12】



(5)

【0017】前記式(5)で表される化合物のうち特に好ましいのは、例えば、下記式(6)で表される1, 3, 5-トリス[3, 5-ジ(4-ターシャリーブトキシカルボニルオキシフェニル)フェニル]ベンゼン

(以下、略して「BCOPhTPB」と呼ぶことがある)という化合物である。BCOPhTPBは、例えば、ガラス転移温度が約140℃と高くパターン形成工程における加熱処理に十分耐えうる等の、レジスト材料形成の用途に好ましい物性を有する。

【化13】

し、窒素雰囲気下、室温で24時間攪拌する。そして、溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより分離し、続いてエタノールから再結晶することにより目的のBCOPhTPBを得る。

【0019】(レジスト材料) 次に、本発明の有機化合物を用いたレジスト材料、およびそれを用いたレジスト基板とパターン形成基板について説明する。

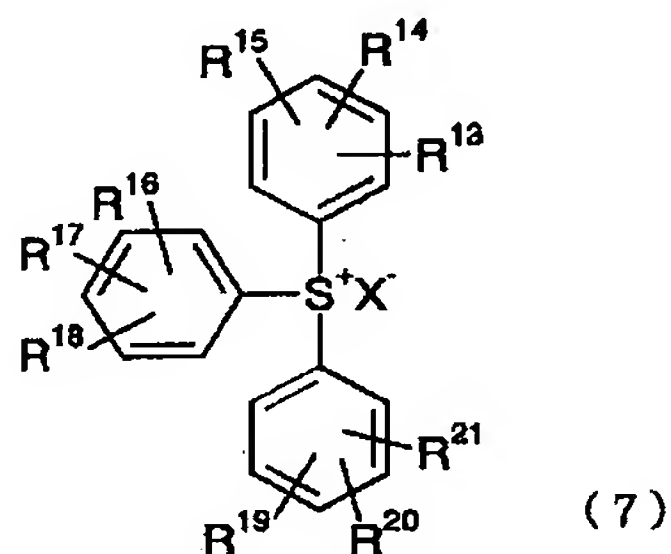
【0020】まず、本発明の組成物は、上記本発明の有機化合物のうち少なくとも一種類と、酸発生剤とを含む組成物であり、例えば、レジスト材料形成の用途に好適

17

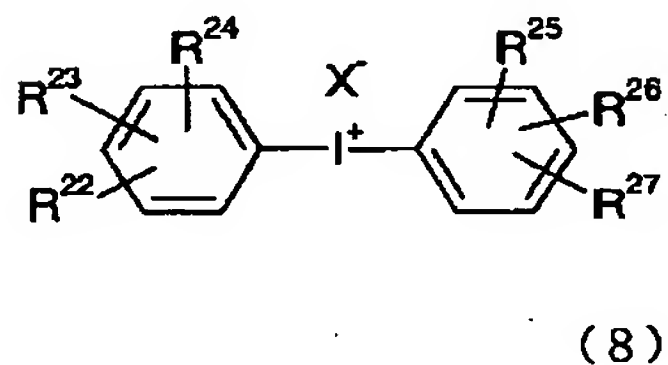
に用いることができる。前記酸発生剤は、光、電子線または放射線により直接的または間接的に酸を発生する化合物であることが好ましい。

【0021】また、前記酸発生剤は、下記一般式(7)～(11)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種類であることが好ましい。

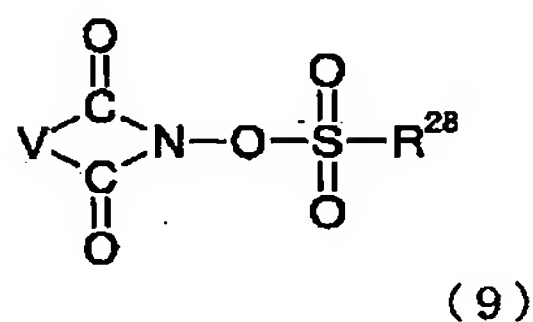
【化14】



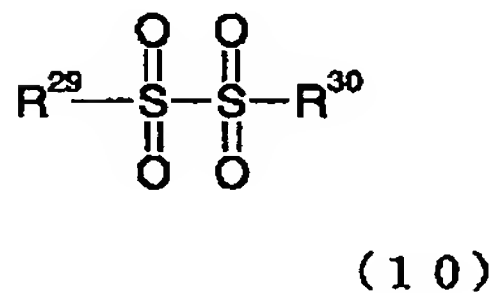
【化15】



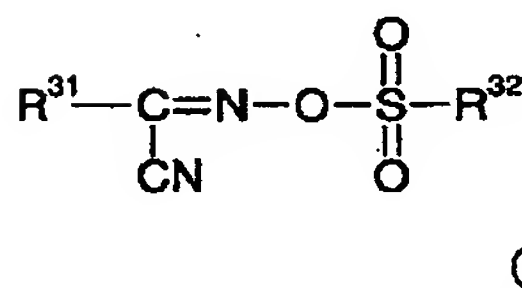
【化16】



【化17】



【化18】



ただし、式中、 $R^{13} \sim R^{21}$ は、それぞれ水素原子、直鎖状、分枝状もしくは環状アルキル基、直鎖状、分枝状もしくは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子であり、同一でも異なっても良く、 X は、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基もしくはハロゲン置換アリール基を有するスルホン酸イオン、またはハロゲン化物イオンであり、 $R^{22} \sim R^{27}$ は、それぞれ水素原子、直鎖状、分枝状もしくは環状アルキル基、直鎖状、分枝状もしくは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子であり、同一でも異なっても良く、 V はアルキレン基、アリーレン基またはアルコキシレン基であり、 R^{28} はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基またはハロゲン置換アリー

18

ル基であり、 R^{29} および R^{30} は、それぞれ、任意に置換された直鎖、分枝もしくは環状アルキル基、任意に置換されたアリール基、任意に置換されたヘテロアリール基または任意に置換されたアラルキル基であり、同一でも異なっても良く、 R^{31} および R^{32} は、それぞれ、任意に置換された直鎖、分枝もしくは環状アルキル基、任意に置換されたアリール基、任意に置換されたヘテロアリール基または任意に置換されたアラルキル基であり、同一でも異なっても良い。

- 10 【0022】前記本発明の組成物における酸発生剤は、前記式(7)で表される化合物が、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ- n -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ- n -オクタンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-4- t -ブトキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-4- t -ブトキシフェニルスルホニウムノナフルオロ- n -ブタンスルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-フルオロフェニル)-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムノナフルオロ- n -ブタンスルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(4-フルオロフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p -トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニル- p -トルエンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム-4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム-2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルナフチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム- p -トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネートおよびジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム10-カンファースルホネートからなる群から選択される少なくとも一種類であり、前記式(8)で表される化合物が、ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、

ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフル
 オロー n -ブタンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェ
 ニル) ヨードニウムパーフルオロー n -オクタンスル
 ホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウ
 ム p -トルエンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェ
 ニル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス (4-
t-ブチルフェニル) ヨードニウム-2-トリフルオロ
 メチルベンゼンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェ
 ニル) ヨードニウム-4-トリフルオロメチルベンゼ
 ンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨード
 ニウム-2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、
 ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムヘキサフル
 オロベンゼンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェ
 ニル) ヨードニウム 10-カンファースルホネート、
 ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネ
 ート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー n -ブタン
 スルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロー
 n -オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム p -
 トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼ
 ンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 10-カンフ
 アースルホネート、ジフェニルヨードニウム-2-トリ
 フルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨ
 ードニウム-4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ
 ート、ジフェニルヨードニウム-2, 4-ジフルオロベン
 ゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフル
 オロベンゼンスルホネート、ジ (4-トリフルオロメチ
 ルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネ
 ート、ジ (4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニ
 ウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、ジ (4-
 トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウムパーフルオ
 ロー n -オクタンスルホネート、ジ (4-トリフルオロ
 メチルフェニル) ヨードニウム p -トルエンスルホネ
 ート、ジ (4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウ
 ムベンゼンスルホネートおよびジ (4-トリフルオロメ
 チルフェニル) ヨードニウム 10-カンファースルホネ
 ートからなる群から選択される少なくとも一種類であ
 り、前記式 (9) で表される化合物が、 N - (トリフル
 オロメチルスルホニルオキシ) スクシンイミド、 N -
 (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) フタルイミ
 ド、 N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ジフ
 ェニルマレイミド、 N - (トリフルオロメチルスルホ
 ニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-
 2, 3-ジカルボキシイミド、 N - (トリフルオロメチ
 ルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、 N - (10-カン
 ファースルホニルオキシ) スクシンイミド、 N - (10-
 カンファースルホニルオキシ) フタルイミド、 N -
 (10-カンファースルホニルオキシ) ジフェニルマレイ
 イミド、 N - (10-カンファースルホニルオキシ) ビ
 シクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカル
 ボキシイミド、 N - (10-カンファースルホニルオ

キシ) ナフチルイミド、 N - (n -オクタンスルホニル
 オキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-
 2, 3-ジカルボキシイミド、 N - (n -オクタンスル
 ホニルオキシ) ナフチルイミド、 N - (p -トルエンス
 ルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-
 エン-2, 3-ジカルボキシイミド、 N - (p -トルエ
 ンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、 N - (2-トリ
 フルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキ
 シイミド、 N - (2-トリフルオロメチルベンゼンスル
 ホニルオキシ) ナフチルイミド、 N - (4-トリフルオ
 ロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミ
 ド、 N - (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル
 オキシ) ナフチルイミド、 N - (パーフルオロベンゼン
 スルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-
 エン-2, 3-ジカルボキシイミド、 N - (パーフル
 オロベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、 N -
 (1-ナフタレンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミ
 ド、 N - (1-ナフタレンスルホニルオキシ) ナフチル
 イミド、 N - (ノナフルオロー n -ブタンスルホニルオ
 キシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2,
 3-ジカルボキシイミド、 N - (ノナフルオロー n -ブ
 タンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、 N - (パーフ
 ルオロー n -オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキ
 シイミドおよび N - (パーフルオロー n -オクタンスル
 ホニルオキシ) ナフチルイミドからなる群から選択され
 る少なくとも一種類であり、前記式 (10) で表される
 化合物が、ジフェニルジスルホン、ジ (4-メチルフェ
 ニル) ジスルホン、ジナフチルジスルホン、ジ
 (4-*t*-ブチルフェニル) ジスルホン、ジ (4-ヒ
 ドロキシフェニル) ジスルホン、ジ (3-ヒドロキシ
 ナフチル) ジスルホン、ジ (4-フルオロフェニル)
 ジスルホン、ジ (2-フルオロフェニル) ジスルホン
 およびジ (4-トルフルオロメチルフェニル) ジスル
 フオンからなる群から選択される少なくとも一種類であ
 り、前記式 (11) で表される化合物が、 α - (メチル
 スルホニルオキシイミノ) -フェニルアセトニトリル、
 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) -4-メトキシ
 フェニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルス
 ルホニルオキシイミノ) -フェニルアセトニトリル、 α -
 (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) -4-
 メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (エチルスル
 ホニルオキシイミノ) -4-メトキシフェニルアセトニ
 トリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) -4-
 メチルフェニルアセトニトリルおよび α - (メチルス
 ルホニルオキシイミノ) -4-ブロモフェニルアセトニ
 トリルからなる群から選択される少なくとも一種類であ

ることがより好ましい。

【0023】前記本発明の組成物として特に好ましいのは、例えば、前記式(6)で表される化合物BCOPhTPBと、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートとを含む組成物である。

【0024】本発明のレジスト基板は、基板上に、前記本発明の組成物からなるレジスト材料が形成されているレジスト基板であり、本発明のパターン形成基板は、前記本発明のレジスト基板に対しパターン形成したパターン形成基板である。なお、本明細書で、「レジスト基板」とは、パターン形成前の基板をいい、「パターン形成基板」とは、パターン形成後の基板をいう。また、「パターン形成材料」とは、レジスト基板上に形成され、光、電子線または放射線の照射等によりパターン形成可能な組成物をいい、「レジスト材料」と同義である。

【0025】前記本発明のパターン形成基板の製造方法は特に限定されないが、例えば、下記(a)～(c)の工程を含む製造方法によって製造することができる。

(a) まず、基板を準備し、次に、本発明の有機化合物のうち少なくとも一種類と、前記酸発生剤のうち少なくとも一種類と、それらを溶解させる溶媒とを混合させ、その混合物を前記基板上に塗布することを含むレジスト材料形成工程。

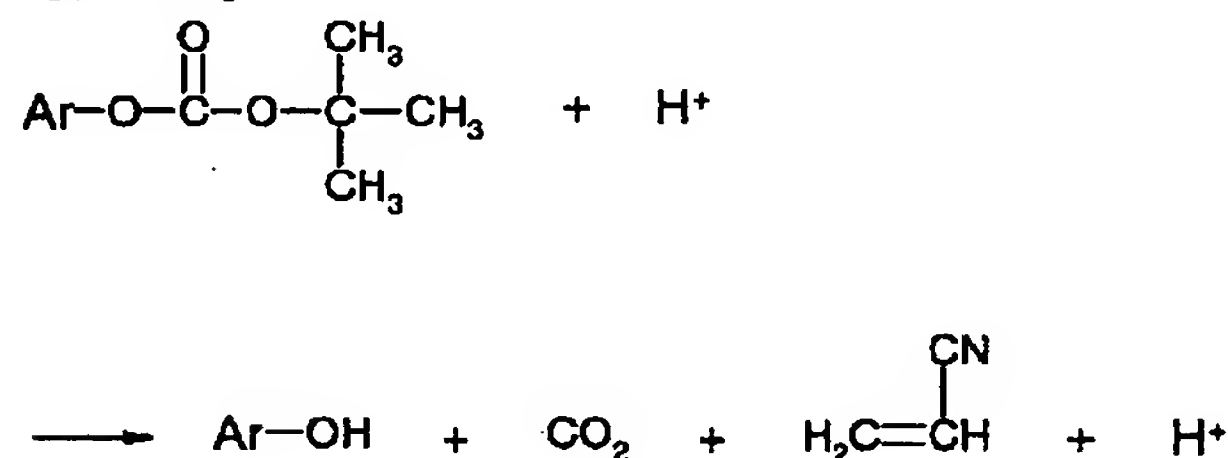
(b) 前記レジスト材料に光、電子線または放射線を照射して描画する工程。

(c) 前記描画の後、前記レジスト材料をアルカリ現像液を用いて現像してパターンを形成する工程。

【0026】なお、前記工程(b)および(c)による描画およびパターン形成の機構は、例えば以下のように説明される。

【0027】すなわち、前記工程(a)で形成したレジスト材料に光、電子線または放射線を照射すると、酸発生剤から酸が発生し、この酸が、例えば下記スキーム1に示すように、連鎖的に酸解離性官能基を開裂させ、フェノール性水酸基を生成させる。なお、下記スキーム1において、Arは、酸解離性官能基(スキーム中では、ターシャリーブトキシカルボニルオキシ基)が結合しているアリール基である。

【化19】



スキーム1

【0028】そして、照射領域は、フェノール性水酸基

が生成したことによりアルカリ性水溶液に可溶となり、アルカリ性水溶液を用いることにより現像され、ポジ型のパターンが形成される。前記スキーム1に示すような反応を促進させるために、描画(露光)後、現像前に加熱処理を行っても良い。

【0029】なお、本発明の有機化合物は、光、電子線または放射線の照射前からフェノール性水酸基が存在していても、酸解離性官能基が存在することにより前記のような描画(露光)および現像を行なうことが可能である。照射後に酸解離性官能基が開裂して新たにフェノール性水酸基が生成し、照射前と比較してアルカリ水溶液に対する溶解度が増大するからである。この場合、照射前と照射後とのアルカリ水溶液に対する溶解度の差がなるべく大きいことが好ましい。なお、照射前からフェノール性水酸基が存在していると、シリコン基板等の極性が高い材料との接着性が良く好ましい場合がある。前記BCOPhTPB等は、フェノール性水酸基を有しないが、シリコン基板との接着性は良好である。

【0030】前記工程(a)で使用する溶媒は、本発明の有機化合物および酸発生剤を溶解させるものであれば特に限定されないが、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類や、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類や、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類や、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類や、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類や、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の他のエステル類や、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類や、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類が好ましい。これらの溶媒は、単独で使用しても良いし、2種以上混合して使用しても良い。また、アルカリ現像液としては、例えば、モノー、ジーあるいはトリールアルキルアミン類、モノー、ジーあるいはトリールアルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、コリン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を、好ましくは、1～10重量%、より好ましくは1～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が好ましく使用できる。また、前記アルカリ現像液に

10

20

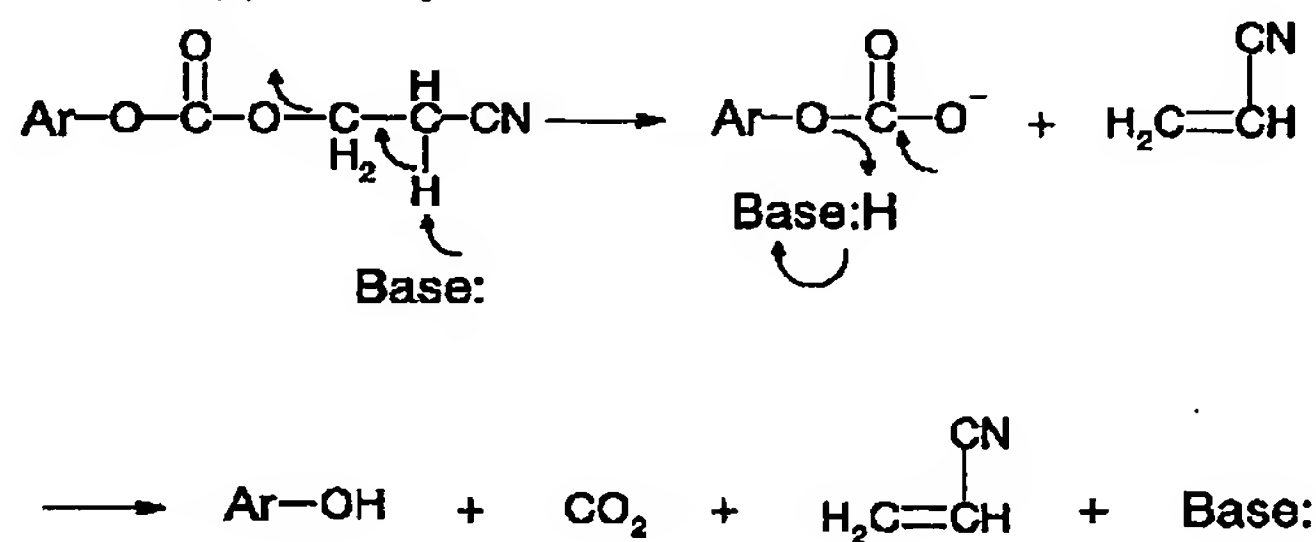
30

40

50

は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加することもできる。

【0031】なお、本発明の有機化合物において、 A^1 ~ A^{12} が、水素および前記一般式 (4) で表される置換基からなる群から選択される少なくとも一種類である場合は、前記組成物およびレジスト材料で、酸発生剤に代えて塩基発生剤を用いることができる。前記塩基発生剤は、光、電子線または放射線により直接的または間接的に塩基を発生する化合物であることが好ましい。このと 10



スキーム 2

【0032】本発明の有機化合物によれば、例えば、約 $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の極めて高い感度を有するパターン形成材料をレジスト基板上に形成することができる。そして、そのパターン形成材料を用いて、 25 nm の極めて微細なラインパターンを、表面のラフネスを発生させることなく形成し、パターン形成基板を製造することも可能である。したがって、本発明のパターン形成基板によれば、集積度の高い半導体素子を作製することが可能になる。

【0033】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。

【0034】(測定法) 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは、商品名 Inova-750 (Varian 社、 ^1H 測定時 750 MHz) または商品名 Inova-600 (Varian 社、 ^1H 測定時 600 MHz) を用いて測定した。ケミカルシフトは百万分率 (ppm) で表している。内部標準 0 ppm には、テトラメチルシラン (TMS) を用いた。結合定数

(J) は、ヘルツで示しており、略号 s、d、t、q、m および br は、それぞれ、一重線 (singlet)、二重線 (doublet)、三重線 (triplet)、四重線 (quartet)、多重線 (multiplet) および広幅線 (broad) を表す。質量分析

(MS) は、商品名 JEOL JMS-DX303 (JEOL 社) を用い、EI 法または FAB 法により行った。元素分析は、商品名 CHN coder MT-5 (柳本製作所) を用いて行った。カラムクロマトグラフィー分離には、シリカゲル (商品名 ワコーゲル C-300、和光純薬工業株式会社) を用いた。全ての化学物質は、試薬級であり、東京化成工業株式会社、和光純薬工業株式会社、ナカライテスク株式会社、関東化学株式会社および Aldrich 社から購入した。

【0035】(BCOPhTPB の合成) 以下のステップ 1 ~ 5 50

き、前記工程 (a) ~ (c) において、酸発生剤に代えて塩基発生剤を用いてパターン形成基板を製造することができる。前記一般式 (4) で表される置換基は、塩基により、例えば下記スキーム 2 のような機構で開裂してフェノール性水酸基を生成する。なお、下記スキーム 2 において、Ar は、前記置換基 (スキーム中では、2-シアノエトキシカルボニルオキシ基) が結合しているアリール基である。

【化 20】

にしたがって、BCOPhTPB を合成した。

【0036】1. 3,5-ジブロモアセトフェノンの合成
以下のようにして 3,5-ジブロモアセトフェノンを得た。すなわち、まず、1,3,5-トリブロモベンゼン (10 g , 31.7 mmol) をジエチルエーテル (250 ml) に溶解させ、 -78°C に冷却した。次に、この溶液に、 n -ブチルリチウムの n -ヘキサン溶液 (1.6 mol dm^{-3} , 19.8 ml , 31.7 mmol) を加え、 -78°C において 1 時間攪拌した後、 N,N -ジメチルアセトアミド (3.03 g , 34.8 mmol) を加えた。そして、徐々に室温に戻し、室温において 12 時間攪拌した。さらに、10% 塩酸水溶液を加えて反応を停止させ、有機溶媒で抽出した。溶媒を除去したのち、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン) により分離し、続いてメタノールから再結晶し精製して目的物を得た (収量: 3.1 g 、収率: 35%)。融点: 62°C 。 ^1H NMR (750 MHz , CDCl_3 , 25°C): δ (ppm) = 7.979 (1H, s), 7.976 (1H, s), 7.835 (1H, s), 2.564 (3H, s)。

【0037】2. 1,3,5-トリス(3,5-ジブロモフェニル)ベンゼンの合成

以下のようにして 1,3,5-トリス(3,5-ジブロモフェニル)ベンゼンを得た。すなわち、まず、3,5-ジブロモアセトフェノン (10 g , 36 mmol) とトリフルオロメタンスルホン酸 (1.4 ml) をトルエンに溶解させ、還流温度で 24 時間攪拌した。そして、溶媒を除去したのち、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: トルエン/ヘキサン) で分離し、続いてテトラヒドロフラン/ヘキサン混合溶媒からの再結晶により精製して目的物を得た (収量: 2.4 g 、収率: 25%)。質量分析 (EI): $m/e = 780$ (M^+)。

【0038】3. 1,3,5-トリス[3,5-ビス(4-メトキシ

フェニル)フェニル]ベンゼンの合成

以下のようにして1,3,5-トリス[3,5-ビス(4-メトキシフェニル)フェニル]ベンゼンを得た。すなわち、まず、1,3,5-トリス(3,5-ジブロモフェニル)ベンゼン (1.4 g, 1.8 mmol) および4-メトキシボロン酸 (2.5 g, 16.1 mmol) を含むテトラヒドロフランに、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0) (0.35 g, 0.3 mmol) および炭酸カリウム水溶液を加え、還流温度において12時間攪拌した。そして、有機層を水で洗浄し、乾燥させた。溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: トルエン/酢酸エチル) で分離し、続いてトルエン/酢酸エチル混合溶媒からの再結晶により精製して目的物を得た (収量: 1.1 g、収率: 65%)。質量分析 (EI): $m/e = 942$ (M^+)。

【0039】4. 1,3,5-トリス[3,5-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニル]ベンゼンの合成

以下のようにして1,3,5-トリス[3,5-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニル]ベンゼンを得た。すなわち、まず、1,3,5-トリス[3,5-ビス(4-メトキシフェニル)フェニル]ベンゼン (1.4 g, 1.4 mmol) および臭化水素酸 (500 ml) を含む酢酸溶液を、還流温度において12時間攪拌した。そして、溶媒を除去し、生成物を水で洗浄した後、減圧下で乾燥して目的物を得た (収量: 0.9 g、収率: 75%)。質量分析 (EI): $m/e = 859$ (M^+)。

【0040】5. BCOPhTPBの合成

以下のようにしてBCOPhTPBを得た。すなわち、まず、1,3,5-トリス[3,5-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニル]ベンゼン (0.5 g, 0.6 mmol)、ピロカルボン酸 ジーターシャリーブチル エステル (1.1 g, 0.5 mmol)、炭酸カリウム (0.8 g, 5.7 mmol)、および、18-クラウン-6 エーテル (1.0 g, 3.8 mmol) をテトラヒドロフランに溶解させ、40 °Cにおいて10時間攪拌した。そして、反応物を抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル) で分離し、続いてテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒からの再結晶により精製して目的物を得た (収量: 0.4 g、収率: 54%)。質量分析 (FAB): $m/e = 1460$ (M^+)。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm) = 7.95 (3H, s), 7.85 (6H, s), 7.76 (3H, s), 7.70 (12H, d), 7.28 (12H, d), 1.58 (54H, s)。 ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm) = 150.8, 150.7, 142.6, 142.2, 141.8, 138.6, 128.4, 128.3, 125.9, 125., 125.4, 121.7, 83.7, 27.7。元素分

析: 計算値 ($\text{C}_{90}\text{H}_{90}\text{O}_{18}$): C, 74.06; H, 6.21; O, 19.73。実測値: C, 73.96; H, 6.33。

【0041】(レジスト材料) 次に、合成したBCOPhTPBを用いてレジスト材料を形成し、これを用いてレジスト基板およびパターン形成基板を作製して性能を評価した。すなわち、まず、BCOPhTPB 5 g およびジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート (酸発生剤) 0.1 g をテトラヒドロフラン 100 g に溶解させた。そして、この溶液をシリコン基板上に回転塗布することにより、膜厚 0.2 μm のアモルファス薄膜からなるレジスト材料を前記シリコン基板上に形成してレジスト基板を作製した。

【0042】次に、前記シリコン基板上に形成されたレジスト材料に対して 50 keV の電子線を照射しラインパターンを描いた。

【0043】その後、約 100 °C で約 90 秒間加熱処理を行った後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液とイソプロピルアルコール混合溶媒にて約 30 秒の現像を行い、電子線が露光された領域を除去し、脱イオン水で約 20 秒リンスしてパターン形成基板を作製した。

【0044】図 1 に、本実施例のレジスト材料における感度曲線を示す。図示の通り、感度は約 2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、実用レベルの高い感度を有していた。

【0045】図 2 に、本実施例のパターン形成基板におけるラインパターンの顕微鏡写真を示す。図示の通り、このラインパターンは線幅が 25 nm と高解像度であり、極めてラフネスの少ない良好なパターン形状を有していた。

【0046】

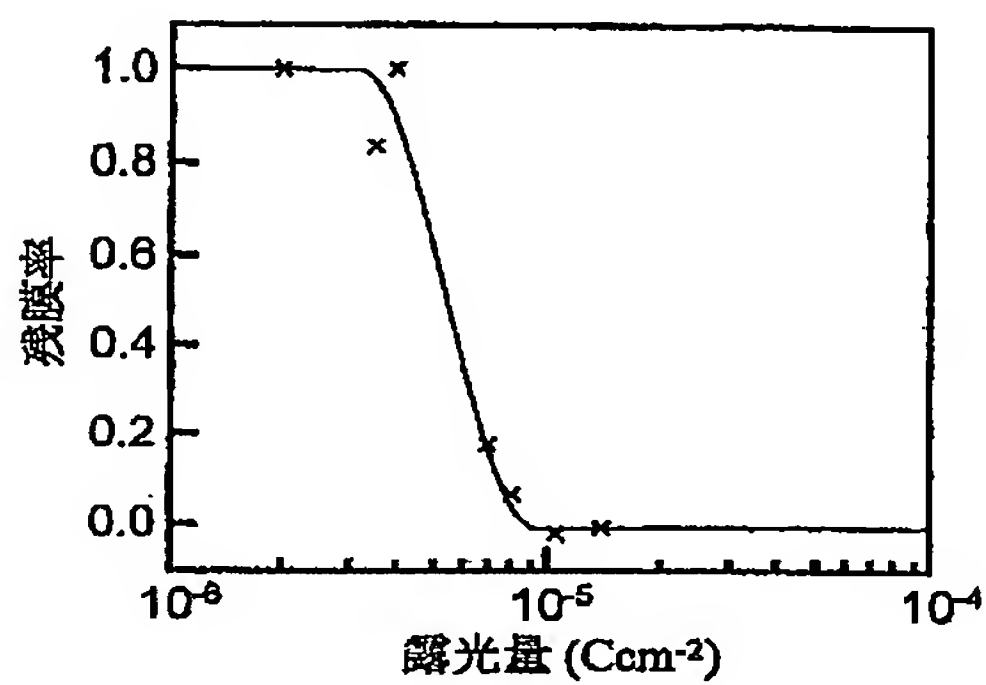
【発明の効果】以上説明した通り、本発明の新規有機化合物を使用すれば、高感度・高解像度パターンを作製可能なレジスト材料を形成することができる。本発明に係る化学増幅型低分子系レジスト材料を用いることにより、極めてラフネスの少ない高解像度のパターンを高感度で作製することが可能となるため、集積度の高い半導体素子を作製することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

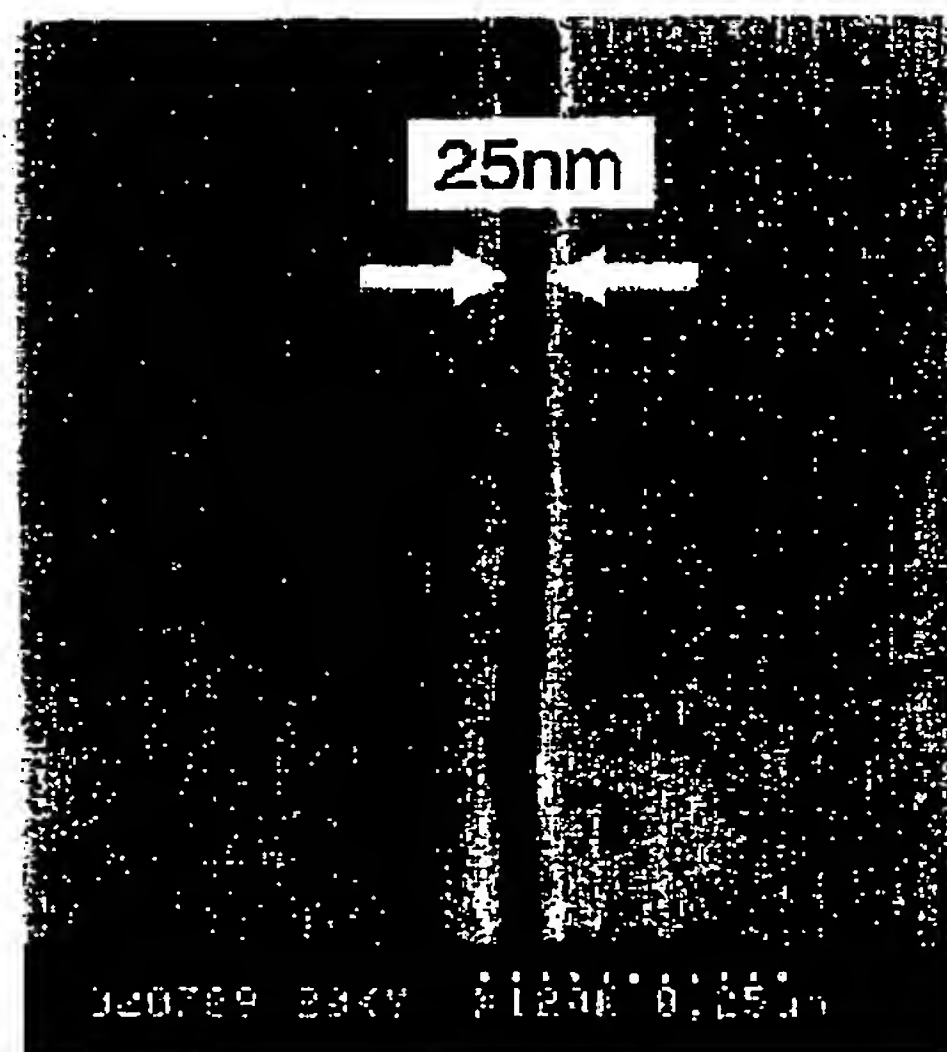
【図 1】本発明のレジスト材料の一例における感度曲線を示すグラフである。

【図 2】本発明のパターン形成基板の一例におけるラインパターンの顕微鏡写真である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 門田 敏明
大阪府吹田市千里山東 3-5-19 ユニワ
エクセル410号室

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC06 AD03
BE10 CC20 FA03 FA12 FA17
4H006 AA01 AA03 AB80 BJ50

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.